

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭60-124654

⑫ Int. Cl. 4 C 08 L 101/00 C 08 K 3/04 // H 01 B 1/24	識別記号 CAH	序内整理番号 7445-4J 6681-4J 8222-5E	⑬ 公開 昭和60年(1985)7月3日 審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)
--	-------------	---	---

⑭ 発明の名称 導電性樹脂組成物

⑮ 特 願 昭58-232803
 ⑯ 出 願 昭58(1983)12月12日

⑰ 発明者 岡村道也 四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社樹脂研究所内
 ⑰ 発明者 由井浩 四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社樹脂研究所内
 ⑰ 発明者 柿崎哲司 四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社樹脂研究所内
 ⑰ 発明者 木村英次 四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社樹脂研究所内
 ⑰ 出願人 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
 ⑰ 代理人 弁理士 古川秀利 外1名

明細書

1 発明の名称

導電性樹脂組成物

2 特許請求の範囲

下記(a)~(d)の各成分からなることを特徴とする樹脂組成物であつて、(a)を(a)+(b)基準で96~50重量部、(b)を(a)+(b)基準で4~50重量部、(c)を(b)100重量部に対して10~100重量部および(d)を(a)+(b)+(c)100重量部に対して0~50重量部含有した導電性樹脂組成物。

(a) 热可塑性樹脂

(b) BET式比表面積が850m²/g以上のカーボンブラック(A)

(c) BET式比表面積が100m²/g以下のカーボンブラック(B)

(d) 不活性フライヤー

3 発明の詳細を説明

本発明は、熱可塑性樹脂に特定のカーボンブラックを特定割合で併用配合し、さらに場合により不活性フライヤーを少量配合せしめた成形品外観

(ブツ)および導電性に秀れた樹脂組成物に関する。

熱可塑性樹脂にカーボンブラックを配合して導電性樹脂を得ることは公知であり、又、特定のカーボンブラックを配合した導電性樹脂も検討されている。

従来、導電性樹脂を得るために、カーボンブラックの高い配合割合のもの、および比表面積の大きいカーボンブラックを配合する方法がとられている。特に比表面積が850m²/g以上のカーボンブラック、例えばケツチエンブラックEC(商品名)を配合すると高度の導電性能を得られることが知られている。

しかしながら、このような組成物は、衝撃強度が極めて小さく、成形品外観が悪い(ブツが多い)という問題点があつた。

本発明者らは、これらの問題点を解決するため鋭意検討した結果、比表面積が850m²/g以上のカーボンブラックと比表面積100m²/g以下のカーボンブラックを特定割合で併用することに

より、秀れた衝撃強度および成形品外観を有し、且つ導電性の秀れた樹脂組成物が得られることを見出し、また、その組成物に少量の不活性フライヤーを配合することにより、この特性がさらに高性能化することを見出して本発明を完成した。

すなわち本発明は、下記(a)～(d)からなることを特徴とする樹脂組成物であつて、(a)を(a)+(b)基準で96～50重量部、(b)を(a)+(b)基準で4～50重量部、(c)を(b)100重量部に対して10～100重量部および(d)を(a)+(b)+(c)100重量部に対して0～50重量部含有した導電性樹脂組成物である。

(a)熱可塑性樹脂

(b)BET式比表面積が850m²/g以上のカーボンプラック(A)

(c)BET式比表面積が100m²/g以下のカーボンプラック(B)

(d)不活性フライヤー

本発明の(a)成分である熱可塑性樹脂は、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリ

エチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリ4-メチルベンテン-1などのポリα-オレフィン；プロピレン-エチレンブロック共重合体、プロピレン-エチレンランダム共重合体、エチレン-ブテン-1ランダム共重合体、エチレン-ヘキセン-1ランダム共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、無水マレイン酸グラフトポリプロピレンなどのα-オレフィン同志もしくはα-オレフィンと他のモノマーとの共重合体；ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン三元共重合体などのビニルモノマー重合体または共重合体；スチレン、酢酸ビニルなどを含浸重合して変性したポリ-α-オレフィン(ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体など)；ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12などのポリアミド；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル；ポリフェニレンオキシドなどの芳香族ポリエーテルおよ

びそのポリスチレンなどによる変性品；ポリカーボネート；ポリフェニレンスルフイド；ポリフタル化ビニリデンなどのフッ素樹脂などの中から一つまたは二つ以上の単独物または混合物が目的に応じて適宜選択される。

本発明の(b)成分であるカーボンプラック(A)はN₂吸着によるBET式比表面積が850m²/g以上、好ましくは950m²/g以上のものである。ケンチエンプラック(AKZO社商品名)などがこれに該当する。

本発明の(c)成分であるカーボンプラック(B)はN₂吸着によるBET式比表面積が100m²/g以下、好ましくは80m²/g以下のものである。具体的にはアセチレンプラックなどがこれに該当する。

本発明の(d)成分である不活性フライヤーは、無機質または有機質の非導電性フライヤーである。具体的には金属原子およびケイ素の酸化物、水酸化物、硫化物、炭酸塩、硫酸塩、ケイ酸塩またはこれら化合物のいくつかが存在する各種粘土鉱物などの微細な粉末、木粉、モミガラなどの有機化合物の

微細な粉末などの中で非導電性のものが該当する。

代表的なものとしては炭酸カルシウム、タルク、マイカ、硫酸バリウム、クレー、シリカ、木粉、モミガラなどの微粉末を挙げることができ、これらは二種以上併用することができる。耐熱性や剛性の点では無機系フライヤーの方が好ましい。

これら不活性フライヤーの粒径は、要求性能に応じて適当なものを選ぶことができるが、一般には100μ以下、特に20μ以下の平均粒径のものが好適である。特に、炭酸カルシウム、タルク、マイカを用いると本発明の効果が大きく発揮されて好ましく、中でも平均粒径が0.1～5μの範囲の炭酸カルシウム、タルク、マイカは好ましい。

上述の(a)～(d)成分、すなわち、

(a)熱可塑性樹脂

(b)カーボンプラック(A)

(c)カーボンプラック(B)

(d)不活性フライヤー

の配合割合は、(a)を(a)+(b)基準で96～50重量部、(b)を(a)+(b)基準で4～50重量部、(c)を(b)

100重量部に対して10~100重量部および(d)を(a)+(b)+(c)100重量部に対して0~50重量部配合するものである。

(b)成分のカーボンプラック(A)の配合割合が(a)+(b)基準で4重量部未満では組成物の導電性の発現が困難であり、50重量部を越えると成形性が不良となる。好ましい(b)の配合割合は(a)+(b)基準で6~20重量部である。(c)成分のカーボンプラック(B)の配合割合が(b)100重量部に対して10重量部未満では衝撃強度および成形品外観の改良効果が乏しく、100重量部を越えると衝撃強度がかえつて低下する。好ましい(c)の配合割合は(b)100重量部に対して20~60重量部である。(d)成分の不活性フライヤーは(a)+(b)+(c)100重量部に対して3~10重量部配合するのが特に好ましい。

本発明の組成物にはこれら(a)~(d)の必須成分のほかに2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、1,1,3-トリ-(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、テトラ

キス[メチレン(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシヒドロケイ皮酸エステル)]メタン、*n*-オクタデシル-β-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)プロピオン酸エステルなどのフェノール系酸化防止剤；ジラウリル-チオジプロピオン酸エステル、ジステアリル-チオジプロピオン酸エステル、ラウリルステアリル-チオジプロピオン酸エステル、テトラキス(メチレン-3-ドテシル-チオプロピオン酸エステル)メタンなどのイオウ系酸化防止剤；ジ(ジノニルフェニル)-モノ-(*p*-ノニルフェニル)フォスファイトなどのリン系酸化防止剤；ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、オレイン酸亜鉛などの高級脂肪酸金属塩、ステアリン酸アミドなどの高級脂肪酸アミドなどの滑剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、銅害防止剤、難燃剤などを必要に応じて添加することができる。

本発明組成物は、たとえばバンパリ-ミキサー、ロール、プラベンダーブラストグラフなどのバッチ式の混練機のほかに、一軸押出機、二軸押出機

で混練して得ることができる。

本発明は(a)および(b)両成分からなる組成物にさらに(c)成分を配合し、場合によりさらに(d)成分を配合して(a)および(b)両成分のみからなる組成物の問題点である衝撃強度が極めて小さく、かつ成形品外観が悪い(ブツが多い)という点を解決したものであるが、通常は衝撃強度および成形品外観に対して悪化要因である(c)成分あるいは(d)成分であるが、この(c)、(d)成分の特定量の配合が、(a)および(b)両成分からなる組成物においてはむしろ衝撃強度および成形品外観を飛躍的に向上せしめることは意外なことであつた。

このような特定量の(c)成分あるいは(c)および(d)成分の配合効果の機構は明確には解明されていないが、(c)成分あるいは(c)および(d)成分の配合により(b)成分であるカーボンプラック(A)の分散形態が、衝撃強度および成形品外観に対して有利な方向に変化することが大きな要因と考えられる。

このようにして得られた本発明組成物は導電性、成形加工性、機械的性質、成形品外観に秀れ、各

種静電気障害防止材、電磁波シールド材などの用途に広く適性を有するものである。

実施例1

メルトフローレートが15g/10分のプロピレン-エチレンプロック共重合体(エチレン含量10重量%)と比表面積1000m²/gのカーボンプラック(ケンチエンプラック)との各種割合の混合物に、これらの合計量100重量部に対して0.2重量部の2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノールを加え、さらに、比表面積70m²/gのカーボンプラック(アセチレンプラック)、不活性フライヤーである平均粒径0.3μの炭酸カルシウムを各種割合で配合し、バンパリ-ミキサーにて混練してペレット化した。このペレットを射出成形機にて成形して得た試験片の衝撃強度、成形品外観および導電性(体積固有抵抗)を測定した。結果を第1表に示した。

第1表から明らかのように実施例のものは同じ(a)成分、(b)成分配合割合の比較例のものに比べて衝撃強度および成形品外観が著しく秀れ、しかも体積固有抵抗も小さかつた。

第 1 表

		実 施 例					比 較 例				
		実験番	1	2	3	4	5	6	7	8	9
組成	(a) プロピレン-エチレン ブロック共重合体	重量部	9.0	9.0	9.0	8.0	8.0	9.0	9.0	8.0	8.0
	(b) 比表面積 1000 m^2/g のカーボンブラック	重量部	1.0	1.0	1.0	2.0	2.0	1.0	1.0	2.0	2.0
	(c) 比表面積 70 m^2/g のカーボンブラック	(b) 100 重量部 に対する重量部	2.0	5.0	2.0	3.0	3.0	—	1.20	—	1.50
	(d) 炭酸カルシウム	(a)+(b)+(c) 100 重量部に対する重量部	—	—	1.0	—	5	—	—	—	—
物性	アイソット 衝撃強度 (JISK-7110)	Kg·cm/cm	4.1	5.3	6.8	3.3	4.1	1.8	1.7	1.5	1.6
	成形品外観	◎ 極めて良好 ○ 良好 △ やや不良 × 不良	○ (ブツ, ムラ) 少い	○ (ブツ, ムラ) 少い	◎ (ブツ, ムラ) 極めて少い	○ (ブツ, ムラ) 少い	◎ (ブツ, ムラ) 極めて少い	△ (ブツ, ムラ) 多い	× (ブツ, ムラ) 極めて多い	× (ブツ, ムラ) 極めて多い	成形不可
	体積固有抵抗 (SRIS 2301-1969 ホワイトストンプリッジ法 により測定)	$\Omega \cdot cm$	2.00	6.0	9	4	0.8	800	—	9	—

実施例 2

高密度ポリエチレンまたは直鎖状低密度ポリエチレンまたはナイロン 6.6 と比表面積 1100 m^2/g のカーボンブラック (三菱油化試作品) との各種割合の混合物に、これらの合計量 100 重量部に対して 0.3 重量部の 1,1,3-トリエチル-4-ヒドロキシ-5-テープチルフェニルブタンを加え、さらに比表面積 70 m^2/g のカーボンブラック (アセチレンブラック)、不活性フライアーアーである平均粒径 1.5 μ のタルクを各種割合で配合し、パンパリー-ミキサーにて混練してペレット化した。このペレットを射出成形機にて成形して得た試験片の衝撃強度、成形品外観および導電性 (体積固有抵抗) を測定した。結果を第 2 表に示した。

第 2 表から明らかな通り、実施例のものは同じ (a) 成分、(b) 成分配合割合の比較例のものに比べて衝撃強度、成形品外観が著しく秀れ、しかも体積固有抵抗も小さかつた。

第2表

		実験番号	実施例						比較例		
			10	11	12	13	14	15	16	17	18
組	(a ₁) 高密度ポリエチレン	重量部	8.5	8.5	—	—	—	—	8.5	—	—
	(a ₂) 直鎖状低密度ポリエチレン		—	—	8.0	8.0	—	—	—	8.0	—
	(a ₃) ナイロン66		—	—	—	—	9.0	9.0	—	—	9.0
成	(b) 比表面積 1100m ² /g のカーボンブラック	重量部	1.5	1.5	2.0	2.0	1.0	1.0	1.5	2.0	1.0
	(c) 比表面積 70m ² /g のカーボンブラック		3.3	3.3	1.0	1.0	2.0	2.0	—	—	—
	(d) タルク	(b) 100重量部 に対する重量部	—	8	—	1.0	—	1.5	—	—	—
	(a)+(b)+(c) 100重量部に対する重量部		—	—	—	—	—	—	—	—	—
物性	アイソツト 衝撃強度	Kg/cm/cm	3.8	5.2	3.1	4.5	4.1	5.2	1.3	0.7	0.9
	成形品外観	◎極めて良好 ○良好 △や△不良 ×不良	○ (ブツ, ムラ) 少い	◎ (ブツ, ムラ) 極めて少い	○ (ブツ, ムラ) 少い	◎ (ブツ, ムラ) 極めて少い	○ (ブツ, ムラ) 少い	◎ (ブツ, ムラ) 極めて少い	△ (ブツ, ムラ) 少い	× (ブツ, ムラ) 多い	△ (ブツ, ムラ) 多い
	体積固有抵抗	Ω·cm	3.0	1.5	1.0	4	5000	1000	9.0	4.0	10000